Über das
Wärmeleitvermögen von Kristallen und kristallinischen Aggregaten

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte
Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Gotthard Kuhn
aus Landeshut i. Schl.

Referent: Prof. Dr. A. Eucken
Korreferent: Prof. Dr. Milch †

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1927

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
Leipzig 1928

Über das
Wärmeleitvermögen von Kristallen und kristallinischen Aggregaten

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte
Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Gotthard Kuhn
aus Landeshut i. Schl.

Referent: Prof. Dr. A. Eucken
Korreferent: Prof. Dr. Milch†

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1927

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
Leipzig 1928

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1. Einleitung.

Wie von EUCKEN und NEUMANN[1]) gezeigt wurde, tritt bei Wismut und Antimon eine auffallende Verkleinerung der Wärmeleitfähigkeit ein, wenn man von kompakten Aggregaten grösserer Krystalle zu feinkrystallinischem Material übergeht. Da die elektrische Leitfähigkeit keine entsprechende Herabsetzung erfährt, wurde der Schluss gezogen, dass der geschilderte „Korngrösseneffekt" lediglich dem nichtmetallischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit der genannten Metalle zuzuschreiben sei. Wie weiterhin gezeigt wurde[2]), lässt sich eine derartige Herabsetzung der nichtmetallischen Wärmeleitfähigkeit durch intrakrystalline Grenzflächen im Prinzip gut mit der von DEBYE entwickelten Theorie der Wärmeleitfähigkeit[3]) in Einklang bringen, indem an jeder derartigen Grenzfläche eine Störung der die Wärmeleitung besorgenden elastisch-thermischen Wellen anzunehmen ist.

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht in Angriff genommen, bei einer Anzahl von Nichtmetallen den bisher nur beim Wismut und Antimon beobachteten Korngrösseneffekt zu verfolgen.

In der Tat gelang dies in recht befriedigender Weise beim Kalkspat, der relativ leicht sowohl in Gestalt gut ausgebildeter Krystalle, wie auch als kompaktes feinkrystallinisches Material in Gestalt natürlichen Marmors zu beschaffen war. Da sich indessen bald zeigte, dass weitere geeignete natürliche Versuchssubstanzen nicht zu finden waren, musste der Weg einer synthetischen Herstellung beschritten werden. Nachdem die Herstellung rissefreier krystallinischer Versuchskörper

[1]) EUCKEN und NEUMANN, Z. physikal. Chem. **111**, 431. 1924. [2]) Z. techn. Physik **6**, 689. 1925. [3]) Vorträge über die kinetische Theorie der Materie. Göttinger Wohlskehlvorträge. S. 46 ff. Leipzig und Berlin 1914.

aus dem Schmelzfluss fehlgeschlagen war[1]), wurde der Versuch gemacht, feingepulvertes Material unter hohem Druck (mittels einer hydraulischen Presse) zusammenzupressen. Ich gelangte in der Tat auf diese Weise, namentlich wenn die Pressung feucht erfolgte, in einer ganzen Reihe von Fällen zu ausgezeichneten Versuchskörpern, die mindestens die gleiche Festigkeit besassen wie die kompakten Krystalle, doch handelt es sich hierbei ausschliesslich um regulär krystallisierende Stoffe; nichtreguläre Stoffe liessen sich meistens überhaupt nicht pressen, zum mindesten besassen die erhaltenen Probekörper eine erheblich geringere Festigkeit[2]), als die kompakten Krystalle der gleichen Substanz, so dass eine Messung ihrer Wärmeleitfähigkeit, soweit sie überhaupt durchführbar gewesen wäre, keine Ergebnisse hätte erwarten lassen, die mit den an den entsprechenden Krystallen erhaltenen vergleichbar gewesen wären. Aus den Messungsergebnissen, die an derartigen Presskörpern erhalten wurden, ging nun hervor, dass der Korngrösseneffekt gerade bei regulären Nichtmetallen zum mindesten ausserordentlich klein ist, wodurch eine zuerst von Feussner[3]) ausgesprochene Vermutung, sowie Ergebnisse von Wärmeleitfähigkeitsmessungen an regulären Metallen, die einerseits von Eucken und Dittrich[4]), andererseits von Grüneisen und Goens[5]) erhalten wurden, bestätigt wurden. Zwar konnte auf diese Weise zu der Frage des Korngrössenneffekts nur ein bescheidener Beitrag geliefert werden. Auf der anderen Seite ergab sich aber zufolge der Tatsache, dass bei regulär-krystallisierenden Stoffen die durch Pressung hergestellten Probekörper praktisch das gleiche Wärmeleitvermögen zeigen wie kompakte Krystalle, die Möglichkeit, eine Reihe Substanzen (vor allem auch Mischkrystalle) systematisch auf ihre Wärmeleitfähigkeit zu untersuchen, bei denen die Beschaffung von Krystallen Schwierigkeiten verursachte oder von vornherein undurchführbar war. Im Anschluss an derartige Messungen wurde noch das Wärmeleitvermögen einer Anzahl von (grossenteils natürlichen) Krystallen untersucht, dessen Kenntnis zur Vervollständigung der bisher erhaltenen allgemeinen Ergebnisse von Interesse erschien.

---

[1]) Zum Erfolg würde wahrscheinlich eine Apparatur führen, bei der man die Schmelze unter Druck erstarren lassen kann, bei der also die Entstehungsbedingungen des Marmors nachgeahmt werden. [2]) Vgl. hierzu insbesondere T. v. Hagen, Z. Elektrochem. **25**, 375. 1919. [3]) Feussner, Z. physikal. Chem. **114**, 320. 1924. [4]) Eucken und Dittrich, Z. physikal. Chem. **125**, 711. 1927. [5]) Grüneisen und Goens, Z. Physik **44**, 615. 1927.

2. Experimenteller Teil.

a) Versuchsanordnung und Messverfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit.

Dem gesamten Charakter der Untersuchung entsprechend kam es mir nicht darauf an, Präzisionsmessungen im eigentlichen Sinne auszuführen, sondern ein möglichst reichhaltiges Versuchsmaterial mit einer Methode durchzumessen, die ein rasches und zuverlässiges Arbeiten gestattet, vor allem frei ist von grösseren systematischen Fehlern. Es konnte daher ohne wesentliche Abänderungen die bereits von EUCKEN[1]), EUCKEN und SCHOTT[2]), EUCKEN und NEUMANN[3]), sowie EUCKEN und DITTRICH[4]) benutzte Apparatur verwandt werden(vgl. Fig. 1), bei der die in einem kleinen elektrischen Ofen *O* entwickelte Wärme grossenteils durch den zylindrischen Messkörper *M* stationär abfliesst. Ofen und Messkörper werden durch die Spannfeder *Sp* und die Stahldrähte *SS* fest an die Grundplatte *G* gepresst; zur Verbesserung des Wärmekontakts befindet sich an den Berührungsstellen der Versuchskörper mit dem Ofen und der Grundplatte (bei *K* und *K'*) eine dünne Schicht von Zinnamalgam. Die Versuchseinrichtung wird nach aussen abgeschlossen durch eine Messingglocke *C*, welche nach dem Einbau des Versuchskörpers bei *LL* mit Weichlot befestigt wird, und welche sich nach oben zunächst in ein die Stromzuführungsdrähte umschliessendes Metallrohr, später in ein Glasrohr fortsetzt. Die Messung des Temperaturabfalls im Versuchskörper geschah thermoelektrisch, und zwar erwies es sich, um die mittlere Temperatur des Messstabes genau angeben zu können, als zweckmässig, die von NEUMANN und DITTRICH benutzte Anordnung beizubehalten, bei der zur Messung der Temperaturdifferenz zwischen den Bohrlöchern *BB* zwei Kupfer-Konstantanthermoelemente zur Anwendung gelangten; die Gegenlötstellen derselben waren an zwei dicke Platin-

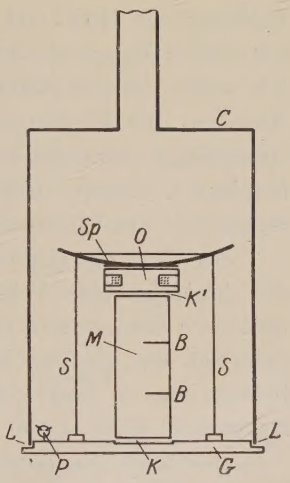

Fig. 1. Schema der benutzten Versuchsanordnung.

[1]) EUCKEN, Vrhdlg. Physikal. Ges. **16**, 262. 1914. [2]) EUCKEN und SCHOTT, Vrhdlg. Physikal. Ges. **18**, 27. 1916. [3]) EUCKEN und NEUMANN, loc. cit. [4]) EUCKEN und DITTRICH, loc. cit.

drähte angelötet, die gemeinsam in eine (gleichfalls mittels eines dicken Platindrahtes an der Grundplatte befestigte) Glasperle P eingeschmolzen waren. Die 0·5 bis 0·7 cm tiefen Bohrungen BB waren je nach der Beschaffenheit des Versuchsmaterials 0·7 bis 1·0 mm weit und durchschnittlich etwa 1 cm voneinander entfernt; die Lötstellen der Thermoelemente waren in dieselben vorsichtig mit Picein eingebettet.

Die Eichung der Thermoelemente geschah in der Nähe von 0° durch Verwendung verschieden temperierter Bäder, deren Temperaturen mittels eines geeichten Präzisions-Beckmann-Thermometers gemessen wurden. Bei der Temperatur der flüssigen Luft wurde die Eichung mit Hilfe von flüssigen Stickstoff-Sauerstoffmischungen verschiedener Zusammensetzung vorgenommen, deren Temperaturen mittels eines Sauerstofftensionsthermometers gemessen wurden[1]). Die Angaben der Thermoelemente wurden im allgemeinen durch direkte Ausschlagsmessungen eines Siemens-Halskeschen Spiegelgalvanometers bestimmt, dessen Empfindlichkeit täglich (mittels eines Normalelements) neu ermittelt wurde.

Die Bestimmung der elektrisch zugeführten Energie erfolgte aus der (mittels eines Präzisionsamperemeters gemessenen) Stromstärke und dem Widerstand der Heizspule; da letztere aus Konstantan angefertigt war und die Überhitzung des Heizkörpers nur wenige Grade betrug, war es ausreichend, den Widerstand bei den Versuchstemperaturen 0° und — 190° ein für allemal festzulegen.

Besondere Beachtung wurde der Elimination der Wärmeverluste geschenkt; sie erfolgte im Prinzip nach der zuerst von A. Eucken angegebenen Methode[2]), die auf der Ausführung mindestens zweier Messungen bei Füllung der Apparatur mit Gasen verschiedener Wärmeleitfähigkeit und Extrapolation der erhaltenen Ergebnisse auf die Wärmeleitfähigkeit null des Füllgases beruht. Während sich indessen bei der damals von Eucken benutzten Gestalt der Versuchskörper wegen ihrer Geringfügigkeit eine lineare Extrapolation als ausreichend erwies, fiel hier die Korrektion, namentlich bei schlechter leitenden Stoffen, etwas stärker ins Gewicht, so dass zunächst noch einmal die Ab-

---

[1]) Um bei der Eichung störende parasitäre Thermokräfte möglichst auszuschalten, wurden die beiden mit den verschiedenen Mischungen gefüllten Gefässe ineinander gestellt; der Konstantandraht war durch eine mit Pentan gedichtete Capillare direkt von einem Gefäss zum anderen geführt. [2]) Ann. Phys. **34**, 185. 1911.

hängigkeit der scheinbaren (unkorrigierten) Leitfähigkeit des Versuchskörpers [$\lambda_{unk.} = F(\lambda_{Gas})$] von der Wärmeleitfähigkeit des Füllgases allgemein bestimmt werden, und dementsprechend ein geeignetes Extrapolationsverfahren ermittelt werden musste. Obgleich es selbstverständlich im Prinzip möglich gewesen wäre, den gesuchten Verlauf der Kurve theoretisch zu berechnen, zog ich es der Einfachheit wegen vor, denselben empirisch festzulegen. Aus verschiedenen Messungsreihen an relativ schlecht leitenden Versuchskörpern bei 0°, bei denen eine grössere Anzahl Gase, und zwar Luft ($\lambda = 0{\cdot}000056$), CO_2 ($\lambda = 0{\cdot}000033$),

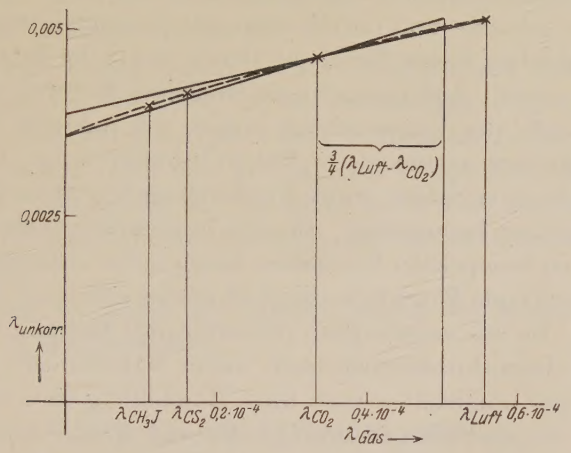

Fig. 2. Schema des benutzten Extrapolationsverfahrens zur Elimination der Wärmeverluste. Die gestrichelte Kurve deutet den Verlauf der Funktion $\lambda_{unk.} = F(\lambda_{Gas})$ an, deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse den korrigierten Wert des Wärmeleitvermögens ergibt.

$CHCl_3$ ($\lambda = 0{\cdot}00001615$), CH_3J ($\lambda = 0{\cdot}000011$), zur Verwendung gelangten, ging hervor, dass die Kurve $\lambda_{unk.} = F(\lambda_{Gas})$, wie es theoretisch von vornherein zu erwarten war, gegen die λ_{Gas}-Achse schwach konvex gekrümmt war, und zwar ergab sich, dass sie die Ordinatenachse bei einem Punkte schnitt, der durchschnittlich befriedigend durch eine lineare Extrapolation erreicht wurde, wenn die Abstände $\lambda_{Gas\ 1} - \lambda_{Gas\ 2}$ zwischen zwei Messpunkten auf drei Viertel ihres wahren Wertes verkürzt wurden (vgl. Fig. 2). Da die Versuchskörper in den weitaus meisten Fällen ähnliche Dimensionen besassen, konnte ich dieses Verfahren, ohne einen grösseren Fehler befürchten zu müssen, allgemein anwenden.

b) Herstellung der Versuchskörper.

Diejenigen Stoffe, bei denen von vornherein bereits grössere kompakte Stücke, sei es als Krystalle, sei es als krystallinisches Material (Marmor), vorlagen, wurden von der Firma Steeg & Reuter, Homburg v. d. H., oder Voigt & Hochgesang, Göttingen, in zylindrische oder, wenn es zweckmässiger erschien, viereckige Gestalt gebracht und mit Bohrlöchern versehen[1]).

Das für die Presskörper zu verwendende Material wurde in eine starkwandige, aus Gussstahl angefertigte zylindrische Form von 20 mm Durchmesser gebracht und mittels eines gut passenden Stempels unter einer hydraulischen Presse (bei einem Druck von in der Regel 8000 Atm. zusammengepresst. Anfangs gelangte trockenes Material zur Verwendung; im Laufe der Untersuchung wurde ich indessen auf ein von der Firma Michael angemeldetes Patent[2]) aufmerksam, nach dem es bei einer Reihe von Salzen durch Verwendung feuchten Materials gelingt, Presskörper herzustellen, die sich hinsichtlich ihrer Dichte und Festigkeit von kompakten Krystallen kaum mehr unterscheiden. Der noch übrigbleibende Feuchtigkeitsgehalt erwies sich nach der Pressung als minimal. Da das ursprünglich pulverförmige Material während der Pressung höchstwahrscheinlich noch weiter zertrümmert wird, waren die Presskörper unmittelbar nach ihrer Herstellung stets milchig stark getrübt; in einigen Fällen (beim KCl, KJ und NH_4Cl) ging diese Trübung indessen im Laufe der Zeit (etwa innerhalb von 8 Tagen) offenbar infolge einer Rekrystallisation stark zurück, und die Körper wurden nahezu durchscheinend. Doch war die Korngrösse auch dieser rekrystallisierten Körper vermutlich noch recht gering; auf Grund von Röntgenstrahlmessungen betrug der Korndurchmesser (speziell beim KCl) schätzungsweise nur etwa 10^{-4} bis 10^{-5} cm [3]).

Da es sich bei den Presskörpern um relativ weiches Material handelte, konnten wir bei diesen die Bohrlöcher für die Thermoelemente selbst herstellen.

---

[1]) In Spalte 4 der Tabelle 1 ist bei jedem Versuchskörper dessen Querschnitt (q) und Gesamtlänge (l) angegeben. Die viereckigen Versuchskörper sind mit □ bezeichnet. [2]) DRP 412696 (1923, Kl. 12c). [3]) Diese Messungen wurden im Röntgenlaboratorium des Anorgan.-Chem. Instituts der Technischen Hochschule Breslau von Dr. F. Ebert ausgeführt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

3. Messungsergebnisse.

Die Gesamtheit der von mir erhaltenen Messungsergebnisse findet sich in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt. In den Spalten Korr. (Proz.) ist die prozentuale Grösse der Korrektion angegeben, um die der bei dem schlechtest leitenden Gase beobachtete Messwert durch die oben angegebene Extrapolation noch erniedrigt wurde[1]). Man darf annehmen, dass diese Korrektion als solche mit einer Unsicherheit von etwa 10% behaftet ist, dass also durch sie ein Fehler bedingt wird, der etwa ein Zehntel des in den Spalten Korr. (Proz.) angegebenen Betrages ausmacht.

Zu diesem Fehler kommen auch die zufälligen Fehler der Messungen selbst, die auf etwa 2% zu veranschlagen sind. Schliesslich haftet den Absolutwerten (nicht den Temperaturquotienten) der angegebenen Zahlen noch eine gewisse (auf einige Prozente zu veranschlagende) Unsicherheit an, die daher rührt, dass die Lage der Lötstellen der Thermoelemente innerhalb der Bohrlöcher nicht ganz genau festgelegt ist.

Insgesamt ist somit der mittlere Fehler der Messungsergebnisse auf rund 5% einzuschätzen.

4. Besprechung der Ergebnisse.

a) Korngrösseneffekt.

Wie bereits oben hervorgehoben wurde, gelang es mir nur beim Marmor einen Korngrösseneffekt nachzuweisen, der sich quantitativ verfolgen und rechnerisch im Sinne der rationellen, auf Grund einer einfachen Überlegung zu gewinnenden Formel[2]):

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{nB + 1} \tag{1}$$

[1]) Bei denjenigen Stoffen, die bei der Temperatur der flüssigen Luft ein sehr hohes Wärmeleitvermögen besitzen ($\lambda > 0{\cdot}1$ cal/Grad/sec/cm) machten sich, falls das Füllgas aus Luft bestand, Störungen geltend, die auf die prozentuale Grösse des thermischen Übergangswiderstands an den Stellen K und K' (Fig. 1) zurückzuführen sind (vgl. hierzu A. Eucken, Ann. Phys. **34**, 205. 1911). Ich berücksichtigte daher in derartigen (in der Tabelle mit H gekennzeichneten) Fällen nur die mit der Wasser stoffüllung ausgeführten Messungen. [2]) Vgl. Z. techn. Physik **6**, 691. 1925.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Messungsergebnisse.

Lfde. Nr.	Substanz	Nähere Angaben über den Versuchskörper	Dimension	λ_{273}	Korr. (Proz.)	λ_{83}	Korr. (Proz.)	$\frac{\lambda_{83}}{\lambda_{273}}$
1	Marmor	Carrara, Feinkorn (99·9 % $CaCO_3$)	$q = 2{\cdot}62$ $l = 3{\cdot}12$	0·00836	16·5	0·01010	7·2	1·21
2	Marmor	Carrara, Mittelkorn (99·9 % $CaCO_3$)	$q = 2{\cdot}62$ $l = 3{\cdot}07$	0·00891	13·8	0·01342	5·3	1·508
3	Marmor	Gnadenfrei, Schles., grobkörnig, die einzelnen Krystalle sind stark von Sprüngen durchsetzt	$q = 2{\cdot}62$ $l = 3{\cdot}14$	0·00834	15·1	0·01181	6·2	1·418
4	Kalkspat	Krystall ⊥ zur Achse	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}07$	0·01077	12·1	0·04294 84·2° abs. 0·04071 86·1° abs. [0·04399 83·2° abs.]	1·4 1·5	4·09
5	Kalkspat	Krystall ∥ zur Achse	$q = 2{\cdot}78$ $l = 3{\cdot}05$	0·01287	11·2	0·07014 83·9° abs. 0·0599 86·4° abs. [0·07302 83·2° abs.]	1·1 1·2	5·67
6	Sylvin	Natürl. Krystall. Nach Beendigung der Messung war der Versuchskörper stark von Sprüngen durchsetzt	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}05$	0·01798	10	0·03762	5·8	2·09
7	KCl	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm. 7 Std. erhitzt auf etwa 700° C. Versuchskörper war milchig-trübe, anscheinend von kleinen Sprüngen durchsetzt	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}12$	0·02102	6·1	0·07900 82·5° abs. 0·07440 84·4° abs. [0·07731 83·2° abs.]	10.25 10·3 *H*	3·68

8	*KCl*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm., rekristallisiert, durchscheinend [1]	$q = 2{,}72$ $l = 2{,}92$	0·02421	4	0·1433 82·9° abs. 0·1208 84·2° abs. [0·1381 83·2° abs.]	8·5 8·6 *H*	3·71
9	*KCl*	Krystalle aus der Schmelze (Pohl)	$q = 1{\cdot}61$ $l = 3{\cdot}04$ □	0·22077	6	0·09950 82·6° abs. 0·09480 83·9° abs. [0·09733 83·2° abs.]	10·5 11 *H*	4·27
10	*NaCl*	Krystalle aus der Schmelze (Pohl)	$q = 0{\cdot}81$ $l = 2{\cdot}21$ □	0·02128	12·3	0·08750 82·1° abs. 0·08140 83·1° abs. [0·08089 83·2° abs.]	16·9 17·3 *H*	3·80
11	*NaCl*	Krystall aus der Lösung von Goldbach-Zell a. H.	$q = 1{\cdot}64$ $l = 3{\cdot}12$ □	0·02283	9·3	0·08908 84·5° abs. 0·08773 86·0° abs. [0·09025 83·2° abs.]	2·0 2·1 *H*	3·78
12	*NaCl*	Krystallbrei, feucht gepresst b. 8000 Atm., zwei Messungen a) chemisch rein	a) $q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}21$	0·01869	6	0·0716 82·5° abs. 0·0679 83·8° abs. [0·06961 83·2° abs.]	5·4 5·7 *H*	3·72
		b) mit geringer Verunreinigung ($MgCl_2$)	b) $q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}05$	0·01730	6	0·05970 83·8° abs. 0·05910 85° abs. [0·0600 83·2° abs.]	6·7 6·9 *H*	3·46
13	Steinsalz	gepulvert und feucht gepresst bei 8000 Atm. ($MgCl_2$ haltig)	$q = 2{\cdot}72$ $l = 2{\cdot}96$	0·01452	13	0·04412 83·1° abs. 0·04292 84·5° abs. [0·04403 83·2° abs.]	4 4·1	3·03
14	Sylvin	aufgelöst, zu einem Krystallbrei eingedampft und feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 2{\cdot}61$	0·02051	4	0·08540 82·5° abs. 0·08020 83·5° abs. [0·08176 83·2° abs.]	3·6 4·2 *H*	3·98
15	*KCl*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 1250 Atm.	$q = 2{\cdot}78$ $l = 2{\cdot}98$	0·01806	8	0·05918 82·8° abs. 0·05686 84° abs. [0·05841 83·2° abs.	2·9 5·3	3·24
16	*KCl*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 2500 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}03$	0·02199	7	0·08991 82·9° abs. 0·08730 84° abs. [0·08920 83·2° abs.]	4·5 4·7 *H*	4·06

[1] Merkwürdigerweise ist es uns beim *KCl* nur einmal gelungen, einen Preßkörper herzustellen, der im Laufe der Zeit durchscheinend wurde.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Messungsergebnisse. (Fortsetzung.)

Lfde. Nr.	Substanz	Nähere Angaben über den Versuchskörper	Dimension	λ_{273}	Korr. (Proz.)	λ_{83}	Korr. (Proz.)	$\frac{\lambda_{83}}{\lambda_{273}}$
17	*KCl*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8900 Atm., nicht rekrystallisiert	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}01$	0·02345	7	0·09858 83·1° abs. 0·09455 84·2° abs. [0·09821 83·2° abs.]	4·2 4·3 *H*	4·12
18	*KBr*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}14$	0·00873	16	0·02267 82·9° abs. 0·02201 85·2° abs. [0·02258 83·2° abs.]	5·2 5·3	2·59
19	*NaBr*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}32$	0·00579	44·2	0·01244	8·3	2·15
20	*KJ*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm., rekrystallisiert, durchscheinend	$q = 2{\cdot}72$ $l = 1{\cdot}92$	0·00731	11·5	0·02970 84·2° abs. 0·02870 86·0° abs. [0·03026 83·2° abs.]	0·5 0·6	4·14
21	*KF*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 2{\cdot}62$	0·01693	10	0·05719 83·3° abs. 0·05504 84·7° abs. [0·05734 83·2° abs.]	0·54 0·84	3·38
22	*NaF*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm., zwei Messungen a) mit unreinem und b) mit chemisch reinem Salz	a) $q = 2{\cdot}72$ $l = 2{\cdot}12$	0·02316	5	0·03386 83·4° abs.	1·06	1·46
			b) $q = 3{\cdot}20$ $l = 2{\cdot}51$	0·02520	7	0·1378 82·7° abs. 0·1135 83·6° abs. [0·1243 83·2° abs.]	17·6 20·2 *H*	4·94
23	*RbJ*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 4{\cdot}12$	0·00774	25·5	0·01392 82·7° abs. 0·01386 83·9° abs. [0·01389 83·2° abs.]	7·8 8·0	1·79
24	*RbCl*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 2{\cdot}66$	0·00473	18·2	0·00729	10·1	1·54

25	$RbBr$	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}32$	0·00907	11·6	0·01561	6·4	1·72
26	90 Molproz. KBr 10 Molproz. KCl	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}14$	0·00694	22·5	0·01185	5·9	1·71
27	75 Molproz. KBr 25 Molproz. KCl	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}02$	0·00467	27	0·00673	9·9	1·44
28	50 Molproz. KBr 50 Molproz. KCl	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	a) $q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}04$	0·00566	32·6	0·00606	14·4	1·07
			b) $q = 3{\cdot}20$ $l = 2{\cdot}92$	0·00552	33·4	0·00612	13·7	1·11
29	25 Molproz. KBr 75 Molproz. KCl	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}24$	0·00804	15·7	0·01058	7·4	1·32
30	10 Molproz. KBr 90 Molproz. KCl	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 2{\cdot}98$	0·01155	11·9	0·01859	4·5	1·61
31	50 Molproz. KCl 50 Molproz. $NaCl$	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}25$	0·01656	10·6	0·04508 83·7° abs. 0·04460 85·5° abs. [0·04521 83·2° abs.]	1·15 1·21	2·73
32	KNO_3	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	a) $q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}43$	0·00490	54·1	0·00401 84·1° abs.	31	0·819
			b) $q = 3{\cdot}20$ $l = 3{\cdot}10$	0·00507	52·4	0·00419 83·7° abs.	29·8	0·826
33	Sublimat	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 2{\cdot}24$	0·00251	55·4	0·00395 83·8° abs.	14·4	1·57
34	$(NH_4)Cl$	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm., rekrystallisiert	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}02$	0·00582	35	0·02629 82·6° abs. 0·02570 83·6° abs. [0·02594 83·2° abs.]	6·7 6·8	4·45
35	NH_4Br	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}35$	0·00567	41·1	0·01555	6·8	2·74
36	$Ba(NO_3)_2$	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 2{\cdot}51$	0·00340	29·1	0·00811	9·2	2·38

Tabelle 1.. Zusammenstellung der Messungsergebnisse. (Fortsetzung.)

Lfde. Nr.	Substanz	Nähere Angaben über den Versuchskörper	Dimension	λ_{273}	Korr. (Proz.)	λ_{83}	Korr. (Proz.)	$\frac{\lambda_{83}}{\lambda_{273}}$
37	Kupfersulfat	Krystall aus der Lösung	$q = 1{\cdot}21$ $l = 2{\cdot}62$ □	0·00539	39	0·00661 83·2° abs.	16·9	1·23
38	Bittersalz	Krystall aus der Lösung	$q = 1{\cdot}21$ $l = 2{\cdot}78$ □	0·00576	37·7	0·00631 84·1° abs	18·8	1·097
39	$K_4(FeCN_6)$	Krystall aus der Lösung von Dir. Dr. BUCHNER-SEELZE	$q = 0{\cdot}92$ $l = 2{\cdot}25$ □	0·00423	43·3	0·00435 83·6° abs.	20·6	1·03
40	Chromalaun	Zwei verschiedene Versuchskörper. Krystalle aus der Lösung gezüchtet von GOLDBACH	a) $q = 0{\cdot}66$ $l = 2{\cdot}41$ □	0·00426	60·3	0·00242	50·5	0·568
			b) $q = 1{\cdot}47$ $l = 2{\cdot}81$ □	0·00468	47·9	0·00275	22·6	0·588
41	Kalialaun	Krystall aus der Lösung (GOLDBABH)	$q = 0{\cdot}74$ $l = 2{\cdot}41$ □	0·00474	43·1	0·00296	32·1	0·624
42	Kaliumbichromat	Krystall aus der Lösung ⊥ zur Achse (GOLDBACH)	$q = 1{\cdot}21$ $l = 2{\cdot}86$ □	0·00490	41·2	0·00417	24·2	0·851
43	Kaliumbichromat	Krystall aus der Lösung ∥ zur Achse (GOLDBACH)	$q = 1{\cdot}21$ $l = 2{\cdot}78$ □	0·00428	57·3	0·00395	32·4	0·922
44	Mg-NH_4-Sulfat	Krystall aus der Lösung ⊥ zur Achse (GOLDBABH)	$q = 1{\cdot}32$ $l = 2{\cdot}65$ □	0·00505	45·9	0·00528	18·9	1·043

[1]) Merkwürdigerweise hatte EUCKEN für Chromalaun früher (Ann. Phys. **34**. 206. 1911) einen abnorm niedrigen Wert des Wärmeleitvermögens gefunden (0·001325 bei 0°), der offenbar zutreffend ist, obgleich sich ein Grund hierfür nachträglich nicht mehr ausfindig machen lässt.

45	Mg-NH_4-Sulfat	Krystall aus der Lösung ‖ zur Achse (Goldbach)	$q = 1{\cdot}28$ $l = 2{\cdot}63$ □	0·00484	49	0·00470		24·4	0·971
46	Mg-K-Sulfat	Krystall aus der Lösung (Goldbach)	$q = 1{\cdot}08$ $l = 2{\cdot}47$ □	0·00483	51	0·00391		31·8	0·810
47	Weinsäure	Krystall aus der Lösung (Goldbach)	$q = 0{\cdot}97$ $l = 2{\cdot}76$ □	0·00556	21·2	0·01167 0·01048 [0·01041	81·5° abs. 83·1° abs. 83·2° abs.]	6 9·7	1·87
48	Topas	Mineral, Krystall völlig einwandfreier Versuchskörper	$q = 0{\cdot}96$ $l = 2{\cdot}25$ □	0·0560	3·8	Messung, wie nachträglich festgestellt, gestört		—	—
49	Zinkblende	Mineral, guter Versuchskörper	$q = 1{\cdot}00$ $l = 2{\cdot}68$ □	0·0634	2·9	0·1562 0·1416 [0·1640	84° abs. 86·5° abs. 83·2° abs.	6·2 6·4 *H*	2·59
50	Beryll	Mineral, einwandfreier Versuchskörper	$q = 1{\cdot}29$ $l = 3{\cdot}04$	0·02002	31·8	0·02122 0·02086	83·1° abs. 84·2° abs.	7·2 7·7	1·06
51	Turmalin	Mineral, einwandfreier Versuchskörper	$q = 1{\cdot}33$ $l = 3{\cdot}03$	0·01081	33·3	0·00948		17·7	0·876
52	Kalifeldspat	Mineral, Versuchskörper nicht ganz einwandfrei (vgl. 53)	$q = 1{\cdot}29$ $l = 3{\cdot}03$	0·00995	31·8	0·00777	[94·1° abs.]	27·5	0·781
53	Analcim	Mineral, Versuchskörper mit Sprüngen durchsetzt und anscheinend n. ganz homogen	$q = 1{\cdot}29$ $l = 3{\cdot}04$	0·00816	35·4	0·00373	[86·2° abs.]	42	0·456
54	Andalusit	Mineral, Versuchskörper einigermaßen einwandfrei	$q = 1{\cdot}0$ $l = 2{\cdot}5$ □	0·02624	7·3	0·0476 0·0471 [0·0487	84·1° abs. 84·5° abs. 83·2° abs.]	4·25 4·31	1·86
55	Pyrit	Mineral, Versuchskörper einigermaßen einwandfrei	$q = 1{\cdot}0$ $l = 2{\cdot}5$ □	0·0906	3·4	0·1302 0·1285 [0·1389	93·4° abs. 95·4° abs. 83·2° abs.]	2·4 2·6 *H*	1·53

auswerten liess[1]), wenn λ die Leitfähigkeit des krystallinischen Materials, λ_0 die Leitfähigkeit des kompakten Krystalls, n die Zahl der Krystallite pro 1 cm Länge,

$$\left(B = \frac{\Delta T_s}{\Delta T_0} = \frac{\text{Temperatursprung an der Grenze zweier Krystallite}}{\text{Temperaturabfall auf 1 cm Länge im Krystall}}\right),$$

eine für das Material charakteristische (mit der Temperatur stark veränderliche) Grösse, den Temperatursprungkoeffizienten darstellt.

Um die Zahl der Unterbrechungsstellen bei den Marmorproben zu ermitteln, wurden zunächst Dünnschliffe hergestellt, die mit 47·5-facher Vergrösserung photographiert wurden. Sodann wurde durch einfaches Auszählen an zahlreichen Stellen festgestellt, wieviele Unterbrechungen längs einer Geraden auf 1 cm kamen, und aus den Ergebnissen der Mittelwert gebildet.

Die Auswertungsergebnisse der am Kalkspat und den beiden karrarischen Marmorsorten ausgeführten Messungen im Sinne der Gleichung (1) sind in Tabelle 2 zusammengestellt[2]).

Tabelle 2. Wärmeleitfähigkeit und Temperatursprungkoeffizient (B) des Kalkspats (cal/cm · Grad · sec)[3]).

T °	Material	n	$\lambda_{\text{beob.}}$	λ_{mittel}[4])	$B_{\text{(mittel)}}$	$\lambda_{\text{ber.}}$	$\frac{Bc_v}{\lambda_0}$
273·2	Kalkspat ∥ zur Achse	0	0·01287				
	Kalkspat ⊥ zur Achse	0	0·01077	0·01143	0·0027		0·885
	Marmor, grobkörnig	103	0·00891	—		0·00894	
	Marmor, feinkörnig	138	0·00834	—		0·00833	
83	Kalkspat ∥ zur Achse	0	0·0730	—			
	Kalkspat ⊥ zur Achse	0	0·0440	0·0521	0·029		0·892
	Marmor, grobkörnig	103	0·01342	—		0·01306	
	Marmor, feinkörnig	138	0·0101	—		0·01040	

[1]) Dass die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit des Marmors gegenüber der des Kalkspats durch Verunreinigungen (Gasschichten oder dergleichen) an den zwischenkrystallinischen Grenzschichten zu erklären sei, darf wohl, namentlich im Hinblick auf die grosse Reinheit der benutzten Marmorsorten, als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden. [2]) Der Gnadenfreier Marmor (Messreihe Nr. 3) konnte nicht berücksichtigt werden, da die Photographie des Dünnschliffs zahlreiche Sprünge innerhalb der einzelnen Krystallite erkennen liess. [3]) Die hier angegebenen Zahlen unterscheiden sich ein wenig von denen der Abhandlung in der Z. techn. Physik, da früher nur die einfache (lineare) Wärmeverlustkorrektion benutzt war. [4]) Berechnet nach der Formel:

$$\lambda_{\text{mittel}} = \sqrt[3]{\lambda_{\perp}^2 \cdot \lambda_{\parallel}}.$$

Es zeigt sich, dass Gleichung (1) die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Korngrösse bzw. der Zahl der Unterbrechungsstellen in der Tat befriedigend wiedergibt.

Bemerkenswert ist, dass sich der Ausdruck $\frac{Bc_v}{\lambda_0}$ als annähernd temperaturunabhängig erweist, worin man, wie an anderer Stelle[1]) näher dargelegt wurde, offenbar eine gute Bestätigung der DEBYEschen Grundgleichung (4) zu erblicken hat.

Bei den von uns als Krystalle und Presskörper untersuchten regulären Stoffen liegen höchstens Andeutungen für einen Korngrössenneffekt vor[2]). Beispielsweise ist es auffallend, dass bei reinem *KCl* das Wärmeleitvermögen eines rekrystallisierten Presskörpers (Versuch Nr. 8), namentlich bei flüssiger Lufttemperatur, nicht unerheblich grösser ist, als der eines Krystalls. Freilich handelt es sich in letzterem Falle um einen aus der Schmelze gezogenen Krystall; wie der muschlige Bruch derartiger Krystalle, vor allem ihre optische Inhomogenität beweist, treten hier offenbar recht erhebliche Unregelmässigkeiten des Gitteraufbaues ein, die (im Sinne der DEBYEschen Theorie) zu einer Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit (gegenüber einem vollkommenen Krystall) führen müssen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem natürlichen Sylvinkrystall (Versuch Nr. 6), der gleichfalls nicht unerheblich schlechter leitet, als ein aus dem gleichen (gepulverten) Material hergestellter Presskörper (Versuch Nr. 14); indessen war der Krystall in diesem Falle von kleinen, zum Teil sogar sichtbaren Sprüngen durchsetzt, so dass ein unmittelbarer Vergleich der Ergebnisse offenbar unstatthaft ist. Dass tatsächlich ein aus der Schmelze gezogener Krystall nicht unerheblich schlechter leitet als ein aus der Lösung erhaltener, zeigen die Versuche Nr. 10 und 11.

In diesem Falle (beim *NaCl*) zeigt übrigens der aus chemisch reinem Material hergestellte (nicht rekrystallisierte) Presskörper (Ver-

[1]) Näheres hierüber: Z. techn. Physik, loc. cit., S. 692.

[2]) Vom theoretischen Standpunkt ist das Nichtvorhandensein eines Korngrösseneffekts (übereinstimmend mit den Bemerkungen FEUSSNERS) einleuchtend bei isotropen oder quasiisotropen Körpern, zu denen einige Metalle, z. B. (nach Messungen BRIDGMANS) Wolfram, zu rechnen sind. Indessen sind bei den meisten regulären Krystallen die Schallgeschwindigkeiten richtungsabhängig; grenzen daher zwei verschiedene Metallflächen aneinander, so wäre eine Brechung und daher auch eine teilweise Reflexion einer aus einer bestimmten Richtung kommenden thermisch-elastischen Welle zu erwarten, was sich bei der Messung des Wärmeleitvermögens in dem Auftreten eines Korngrösseneffekts geltend machen sollte.

such Nr. 12a) tatsächlich eine merklich geringere Leitfähigkeit, als der aus der Lösung gezogene (wahrscheinlich wenigstens einigermassen vollkommene) Krystall (Versuch Nr. 11). Indessen ist es auch denkbar, vielleicht sogar wahrscheinlich, dass bei den nichtrekrystallisierten Presskörpern die einzelnen Krystallite relativ stark deformiert sind, dass also bei diesen, ähnlich wie bei den aus der Schmelze gezogenen Krystallen, Gitterdeformationen die eigentliche Ursache der verminderten Wärmeleitfähigkeit sind. In diesem Sinne ist wohl auch der Befund zu deuten, dass ein nichtrekrystallisierter Presskörper (Versuch Nr. 17) namentlich bei —190° ein merklich kleineres Wärmeleitvermögen besitzt als ein rekrystallisierter (Versuch Nr. 8) des gleichen Materials, obgleich sich die Auffassung, dass hier die Andeutung eines Korngrösseneffekts vorläge, zweifellos gleichfalls rechtfertigen liesse.

Ich prüfte schliesslich, wie sich ein aus zwei verschiedenen regulär krystallisierenden Komponenten hergestellter Presskörper, die keine Mischkrystalle bilden, verhält. Da die Wärmewellen in einem derartigen Konglomerat an zahlreichen Stellen von einer zu der anderen Krystallart übergehen, also Grenzflächen durchlaufen, an denen sie gebrochen und teilweise reflektiert werden, war hier auch bei regulären Stoffen ein Korngrösseneffekt wahrscheinlich. In der Tat zeigt ein 50%iges Konglomerat von *KCl* und *NaCl* (Versuch Nr. 31) namentlich bei der Temperatur der flüssigen Luft ein erheblich geringeres Wärmeleitvermögen als Presskörper, die unter den gleichen Bedingungen aus den reinen Komponenten hergestellt waren.

b) Wärmeleitfähigkeit und Mischkrystallbildung.

Wie die Versuche Nr. 26 bis 30 zeigen, wird durch eine Mischkrystallbildung, wie sie bei dem System *KCl—KBr* eintritt, eine sehr erhebliche Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit bewirkt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind auf Fig. 3 in der Weise veranschaulicht, dass die prozentualen Abweichungen der tatsächlich beobachteten Wärmeleitfähigkeit von den additiv zu berechnenden Werten $\left(\frac{n_{KCl}\lambda_{KCl} + n_{KBr}\lambda_{KBr}}{n_{KCl} + n_{KBr}}\right)$ in ihrer Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis dargestellt sind. Namentlich bei tiefer Temperatur sind die Unterschiede sehr beträchtlich (der 50%ige Mischkrystall leitet bei —190° etwa 15mal schlechter, als die einfache Mischungsregel es erwarten lässt), dagegen werden die Unterschiede infolge des praktisch

auf den Wert Null herabskinenden Temperaturkoeffizienten bei hoher Temperatur immer geringer; beispielsweise würde man durch eine Extrapolation auf 750° C (Nähe des Schmelzpunktes) nur noch zu einer Verminderung des Wärmeleitvermögens des Mischkrystalls um etwa 40% gelangen.

Das an dem System *KCl—KBr* erhaltene Ergebnis, namentlich der relativ rasche Abfall der Wärmeleitfähigkeit bei kleinen Zusätzen zu beiden reinen Komponenten lehrt, dass unter Umständen relativ geringfügige chemische Verunreinigungen die Wärmeleitfähigkeit an sich gutleitender Krystalle recht merklich zu beeinträchtigen vermögen. Auf diese Weise erklärt es sich, dass das Material des natür-

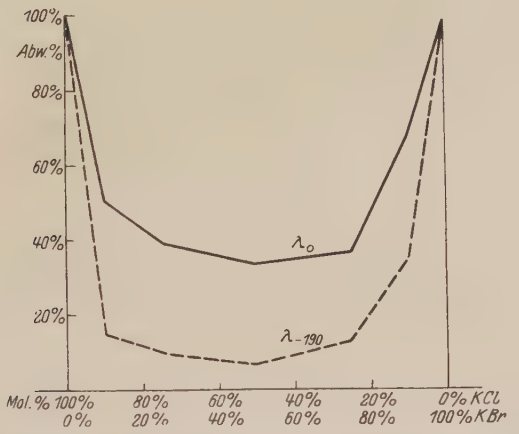

Fig. 3. Abweichungen des Wärmeleitvermögens verschiedener *KCl—KBr*-Mischkristalle von den additiv zu berechnenden Werten.

lichen Sylvins (98·5% *KCl* + etwa 1·5% $MgCl_2$) bereits bei 0° erheblich schlechter leitet als reines *KCl* (vgl. die Versuche Nr. 6 und 9)[1]).

Die weitgehende Analogie zwischen thermischer Leitfähigkeit der Krystalle und elektrischer Leitfähigkeit, die sich empirisch in der Art der Temperaturabhängigkeit äussert und thermisch darauf beruht, dass beide Erscheinungen als Phänomen der „freien Weglänge" anzu-

[1]) Das von mir beobachtete verhältnismässig schlechte Wärmeleitvermögen des Sylvins bei — 190° dürfte in erster Linie durch das Auftreten von Sprüngen bei der Abkühlung zu erklären sein (vgl. weiter unten). Eucken (Ann. Phys. **34**, 199. 1911), dessen Versuchsmaterial in dieser Hinsicht besser war, hatte für Sylvin bei — 190° einen merklich höheren Wert (0·0502) gefunden, der aber immer noch erheblich unter dem für reines *KCl* gefundenen liegt.

sprechen sind (vgl. Abschnitt e), legte den Versuch nahe, die Matthiessensche Regel auf die thermische Leitfähigkeit der Krystalle anzuwenden. Zu diesem Zweck führt man zweckmässig an Stelle des Wärmeleitvermögens den thermischen Widerstand $w \equiv \frac{1}{\lambda}$ ein; es müsste dann gelten:

$$w_u = w_r + \Delta\,, \qquad (2)$$

wobei sich der Index r auf einen chemisch reinen Krystall, der Index u auf einen durch einen Zusatz unter Mischkrystallbildung verunreinigten Krystall bezieht. Der Zusatzwiderstand Δ sollte von der Temperatur annähernd unabhängig sein. Da sich, wie insbesondere aus einer neueren Untersuchung von Grüneisen und Goens[1]) hervorgeht, Gitterdeformationen bei Metallen (infolge einer äusseren Bearbeitung oder dergleichen) gegenüber dem elektrischen Leitvermögen prinzipiell ebenso auswirken, wie das Vorhandensein chemischer Verunreinigungen, versuchte ich Gleichung (2) in gleicher Weise auf chemisch verunreinigte Krystalle bzw. Krystallaggregate anzuwenden, bei denen Gitterdeformationen anzunehmen waren.

Leider wurde ich auf Gleichung (2) erst nach Abschluss der Experimente aufmerksam und konnten daher keine Versuche zu ihrer Prüfung mehr eigens ausführen. Soweit das von uns sonst erhaltene Material für eine solche in Frage kam, ist es in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass der Zusatzwiderstand Δ in der Tat im grossen ganzen leidlich temperaturunabhängig ist. Insgesamt darf man hiernach die Übertragbarkeit des Matthiessenschen Gesetzes auf die thermische Leitfähigkeit der Krystalle wohl als einigermassen gesichert, zum mindesten als recht wahrscheinlich bezeichnen[2]).

---

[1]) Grüneisen und Goens, Z. Physik **44**, 615. 1927. [2]) Es ist wahrscheinlich, dass zum mindesten ein Teil der tatsächlich vorhandenen Abweichungen durch Unvollkommenheiten des Materials zu erklären ist.

In erster Linie kann es sich hierbei um Sprünge handeln, die senkrecht zur Wärmeströmung verlaufen. Wäre die Wärmeleitfähigkeit des in dem Sprunge befindlichen Gases von der Temperatur unabhängig, so würde Gleichung (2) bestehen bleiben; in Wirklichkeit nimmt indessen die Wärmeleitfähigkeit der Gase mit sinkender Temperatur stark ab, der Zusatzwiderstand Δ muss daher anwachsen. Ein Beispiel für einen derartigen Fall bietet der Versuch Nr. 6, bei dem an dem Probekörper deutliche Sprünge erkennbar werden.

Weiterhin kann die Gültigkeit der Gleichung (2) (mit konstantem Δ) durch Inhomogenitäten beeinträchtigt werden. Nimmt man beispielsweise an, ein Versuchskörper sei aus zwei Materialstreifen (parallel zum Wärmestrom) zusammen-

Tabelle 2. Thermischer Widerstand bei Mischkrystallbildung (bzw. Vorhandensein von Verunreinigungen oder Gitterdeformationen).

Substanz	Nr. der Tabelle	Kennzeichnung	W_{273}	W_{83}	Δ_{273}	Δ_{83}
KCl	8	P. K.[1]) rein, rekrystallisiert	40·8	7·31	—	—
	9	Krystall aus der Schmelze	44·0	10·3	3·2	3·0
	6	Sylvin, natürl. Krystall	55·6	26·6	14·8	19·3
	16	Sylvin, P. K.	47·8	12·3	7·0	5·0
		P. K. nichtrekrystallisiert	42·8	10·1	2·0	2·7
		P. K. erwärmt	47·6	12·9	6·8	5·6
		P. K. Mischkrystall mit 10% *KBr*	86·6	53·9	45·8	46·6
KBr		P. K. rein	114	44·3	—	—
		P. K. Mischkrystall mit 10% *KCl*	144	84·4	30·0	40·0

c) Regelmässigkeiten des Wärmeleitvermögens in der Reihe der Alkalihalogenide.

Zu einem bemerkenswerten Ergebnis führt ein Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten der von uns untersuchten Alkalihalogenide, die noch einmal in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Tabelle 3.

Substanz	λ_{273}	λ_{83}	$\frac{\lambda_{83}}{\lambda_{273}}$
NaF	0·0252	0·1243	4·94
NaCl	0·0238	0·0902	3·78
NaBr	0·0058	0·0124	2·15
KF	0·0169	0·05734	3·38
KCl	0·0245	0·1381	5·71
KBr	0·0087	0·02258	2·59
KJ	0·0073	0·03026	4·14
RbCl	0·00473	0·00729	1·54
RbBr	0·00907	0·01561	1·72
RbJ	0·00774	0·01389	1·79

gesetzt, von denen der eine einen höheren Reinheitsgrad besitzt, wie der andere, so resultieren, wie eine leichte Rechnung lehrt, mittlere Δ-Werte, die mit der Temperatur abnehmen, auch wenn man für die beiden einzelnen Streifen je einen temperaturunabhängigen Δ-Wert verwendet. [1]) Presskörper.

Es ergibt sich, dass im allgemeinen sowohl der Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit, als auch der Temperaturkoeffizient zwischen 0° und —190° ein Maximum erreicht, wenn die beiden Atome nahezu gleich schwer sind. Nur der bei —190° für *KJ* gefundene Wert fällt heraus, indem er sich als zu hoch erweist, was daher rühren kann, dass beim *KJ* im Gegensatz zu den in der Nachbarschaft stehenden Stoffen eine Rekrystallisation eintrat; ferner ist anzunehmen, dass die benutzten Probekörper beim *KBr* und sämtlichen *Rb*-Salzen trotz sorgfältiger Reinigung noch kleine Mengen von Beimengungen enthielten, so dass hier die namentlich für die tiefe Temperatur erhaltenen Zahlen wahrscheinlich durch Mischkrystallbildung herabgesetzt sind. Am stärksten dürften die für *RbBr* erhaltenen Werte hierdurch beeinträchtigt sein. Bemerkenswert ist, dass der Wärmewiderstand einiger Salze (namentlich *NaF* und *KCl*) im chemisch reinen Zustand erheblich stärker als proportional T zunimmt, wie man es nach den von A. Eucken[1]) an natürlichen Krystallen ausgeführten Messungen zunächst annehmen musste. Freilich hatte bereits Eucken[2]) darauf hinweisen können, dass bei noch tieferer Temperatur (zwischen flüssiger Luft und flüssigem Wasserstoff) in einigen Fällen, z. B. beim Quarz, der Wärmewiderstand stärker als proportional T ansteigt.

d) Wärmeleitfähigkeit und Härte.

Fasst man Substanzen, die etwa die gleiche Anzahl Gitterbestandteile enthalten, zu einigen grossen Gruppen zusammen[3]), so zeigt sich, wie nachfolgende Tabelle 4 lehrt, innerhalb dieser Gruppe ein deutlicher Parallelismus zwischen Härte und Wärmeleitfähigkeit.

Tabelle 4. Wärmeleitfähigkeit und Härte.

Kennzeichnung der Gruppe	Substanz	Härte (Mohrsche Skala)[4])	λ (bei $T = 273°$)
Einatomig (bzw. quasi einatomig), regulär	Diamant	10	0·41
	NaF	3·2	0·025
	KCl	2·3	0·024
	RbBr	etwa 2·2	0·0091

[1]) A. Eucken, Ann. Phys., loc. cit. [2]) A. Eucken, Vrhdlg. Physikal. Ges., loc. cit. [3]) Betreffs der Gründe, die diese Einteilung als berechtigt hinstellen, vgl. den nachfolgenden Abschnitt. [4]) Angaben grossenteils nach Landolt-Börnsteins Tabellen und nach Friederich, Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie 18, 730. 1926, bei den Alkalihalogeniden nach V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VIII, S. 105 ff. 1927.

Tabelle 4. Wärmeleitfähigkeit und Härte (Fortsetzung).

Kennzeichnung der Gruppe	Substanz	Härte (Mohrsche Skala	λ (bei $T = 273°$)
Mehratomig, regulär	Pyrit	6 bis 6·5	0·091
	Zinkblende	4	0·063
	Flusspat	4	0·025
	NaBr	2·4	0·0058
	AgCl	1·3 (?)	0·0026
Drei bis sieben Gitterbestandteile, nicht regulär	Topas	8	0·056
	Andalusit	7 bis 7·5	0·026
	Quarz	7	0·0213 (Mittelw.)
	Kalkspat	3	0·01143 (Mittelw.)
	KNO_3	2	0·0050
Mehr als sieben Gitterbestandteile, sowie Mischkrystalle	Beryll	8	0·020
	Turmalin	7·3	0·011
	Kalifeldspat	6·0	0·0099
	Analcim	5·5	0·0082
	Bittersalz	2·3	0·0058
	KCl—KBr	2·3	0·0055
	Kalialaun	2 bis 2·5	0·0047

e) Allgemeine Ergebnisse im Zusammenhang mit der Theorie Debyes.

Die Debyesche Theorie der Wärmeleitfähigkeit fester Körper beruht auf der Grundannahme, dass der Wärmetransport in erster Linie durch relativ lange thermisch-elastische Wellen besorgt wird. Ein ausserordentlich hoher Wert der Wärmeleitfähigkeit würde erreicht werden, wenn diese Wärmewellen imstande wären, den Weg durch den festen Krystall ohne jede Störung zurückzulegen; in Wirklichkeit lassen sich indessen in der Regel derartige „Störungen" nicht vermeiden; dieselben haben zur Folge, dass die Wärmewellen im Laufe ihrer Fortpflanzung zerstreut werden, dass also ihre (im Falle der Abwesenheit von Störungen theoretisch unendlich grosse) Reichweite auf einen endlichen Betrag herabgesetzt wird. Wie Debye zeigte, besteht von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet eine weitgehende Analogie zwischen der Wärmeleitfähigkeit eines Gases und der eines festen Körpers; im ersteren Falle gilt bekanntlich (bei elementarer Durchführung der Berechnung):

$$\lambda = \frac{1}{3} \bar{w}_m \varrho \bar{l} c_v , \qquad (3)$$

wenn $\bar{w}_m$ die mittlere Molekulargeschwindigkeit, $\bar{l}$ die sogenannte mitt-

lere freie Weglänge der Molekeln, ϱ die Dichte, c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bedeuten.

Bei den festen Körpern tritt nun an Stelle von w_m einfach die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der thermisch-elastischen Wellen (die mittlere Schallgeschwindigkeit) w_s, an Stelle der mittleren freien Weglänge die oben erwähnte Reichweite, oder exakter formuliert, die Strecke, auf der die Intensität einer Welle infolge Zerstreuung usw. auf den e-ten Teil herabgesetzt wird. Bezeichnet man letztere gleichfalls mit $\bar{l}$, so gilt nach DEBYE für den festen Körper:

$$\lambda = \frac{1}{4} \varrho \, \bar{w}_s \, \bar{l} \, c_v , \qquad (4)$$

wobei auf die Änderung des Zahlenfaktors $\frac{1}{3}$ in $\frac{1}{4}$ keinerlei Wert gelegt zu werden braucht, da dieselbe eventuell in die Definition von $\bar{l}$ mit einbegriffen werden kann.

Gleichung (4) lehrt, dass die Wärmeleitfähigkeit eines festen Körpers (abgesehen von ϱ und c_v) von zwei Faktoren: $\bar{l}$ und $\bar{w}_s$ abhängt.

Sieht man w_s als gegeben an, so werden Änderungen der Wärmeleitfähigkeit nur durch Änderungen von $\bar{l}$ bedingt. Allgemein wird sich aussagen lassen, dass $\bar{l}$ (und daher λ) um so kleiner ist, je mehr die ideale Regelmässigkeit des Raumgitters eines Krystalls herabgesetzt ist. Eine derartige Störung des Raumgitters ist auf verschiedenerlei Weise möglich:

1. Durch die Wärmebewegung der Raumgitterpunkte, ein Fall, der bereits von DEBYE selbst näher verfolgt wurde; man gelangt hierdurch ohne weiteres zu der starken Abnahme der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur.

2. Durch Einsprengung fremder Gitterbestandteile in das Raumgitter bei der Mischkrystallbildung. Die Reichweite $\bar{l}$ ist hierdurch von vornherein auf einen gewissen Maximalwert festgelegt, den sie nicht zu überschreiten vermag. Sind daher die Störungen durch die Wärmebewegung relativ klein (tiefe Temperaturen), so fallen letztere gegenüber den Gitterstörungen durch fremde Bestandteile nicht merklich ins Gewicht, d. h. $\bar{l}$ ändert sich nicht oder nur wenig mit steigender Temperatur; für λ resultiert daher ein relativ kleiner Absolutwert, der in vielen Fällen (soweit die geringfügige Temperaturzunahme von $\bar{l}$ durch die Abnahme von c_v einigermassen kompensiert wird) von der Temperatur nahezu unabhängig ist (Beispiel Versuch Nr. 28). Je

höher die Temperatur gemacht wird, um so grösser werden die Störungen durch die Wärmebewegung im Vergleich zu denen durch die fremden Atome im Gitter, um so mehr muss sich daher das Wärmeleitvermögen des Mischkrystalls (sowohl hinsichtlich der Absolutwerte wie hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit) dem eines reinen Krystalls angleichen. Ein noch extremerer Grenzfall liegt bei den Gläsern (amorphen Körpern) vor, bei denen die Störungen infolge des Fehlens einer Gitteranordnung auch bei hohen Temperaturen als gross gegenüber den Störungen durch die Wärmebewegung anzusehen sind. Hier bleibt daher $\bar{l}$ vollkommen konstant, λ verläuft daher, wenigstens innerhalb eines relativ grossen Temperaturbereichs proportional c_v [1]). Es ergibt sich somit, dass Mischkrystalle hinsichtlich der Wärmeleitung zwischen dem ideal krystallisierenden und dem amorphen Zustande, und zwar bemerkenswerterweise in vielen Fällen dem amorphen Zustand erheblich näher stehen [2]).

Indessen geht aus den von mir namentlich an der Reihe der Alkalimetalle erhaltenen Ergebnissen hervor, dass eine gewisse „Störung", d. h. eine Herabsetzung des Wärmeleitvermögens (offenbar auf Grund einer Verkleinerung von $\bar{l}$) bereits bei reinen Stoffen eintritt, sobald die Atommassen der beiden Elemente des Salzes verschieden gross sind. Auf Grund der Bornschen Theorie des festen Aggregatzustands [3]) ergibt sich nämlich, dass bei einer Verschiedenheit der Massen der Gitterbestandteile zwei Wellenzüge auftreten (ein sogenannter akustischer und ein optischer Zweig des thermisch-elastischen Spektrums). Besässen die Schwingungen völlig harmonischen Charakter, so würde allerdings das gleichzeitige Vorhandensein zweier Wellenzüge zu keiner Störung Anlass geben, doch bedarf es bekanntlich, um die thermischen Eigenschaften der festen Körper (z. B. ihre Ausdehnung) überhaupt deuten zu können, nach Debye unbedingt der Annahme, dass die Schwingungen tatsächlich nicht streng harmonisch sind; in diesem Falle ist aber eine gegenseitige „Störung" der beiden durch die Verschiedenheit der Atommassen bedingten Wellenzüge ohne weiteres verständlich.

---

[1]) Vgl. hierzu A. Eucken, Ann. Phys. **34**, 220. 1911. [2]) Offenbar handelt es sich hierbei um Mischkrystalle, deren Bestandteile unregelmässig verteilt sind. Mischkrystalle, wie sie insbesondere Johannson und Linde (Ann. Phys. **78**, 439. 1925. **82**, 449. 1927) untersuchten, und bei denen eine regelmässige Anordnung der Atome anzunehmen ist, dürften die Verhältnisse etwas anders liegen. [3]) Vgl. etwa M. Born, Atomtheorie des festen Zustands. Leipzig-Berlin 1923.

Die hinsichtlich des Wärmeleitvermögens komplizierter aufgebauter Krystalle zu ziehenden Schlussfolgerungen ergeben sich nunmehr von selbst. Je grösser die Mannigfaltigkeit der Gitterbestandteile und je komplizierter ihre Anordnung ist, um so stärker ist auch das thermisch-elastische Spektrum verzweigt, desto grösser ist daher von vornherein die Möglichkeit von Störungen, desto kleiner ist die mittlere Reichweite, desto kleiner der Absolutwert des Wärmeleitvermögens, während sein Temperaturkoeffizient sich immer mehr dem der spezifischen Wärme c_v nähert. Es besteht daher offenbar ein nahezu kontinuierlicher Übergang von dem reinen idealen, streng einatomigen Krystall (ohne Gruppenbildung) zu einem gleichartigen aus Atomen verschiedener Masse aufgebauten Krystall, von hier gelangt man zu komplizierter aufgebauten, eventuell mehratomigen Krystallen, weiterhin zu den Mischkrystallen und schliesslich zu den Gläsern. Bei Beginn der Reihe ist sowohl der Absolutwert des Wärmeleitvermögens und ihr negativer Temperaturkoeffizient extrem hoch; am Ende ist der Absolutwert relativ klein; der Temperaturkoeffizient hat einen positiven Wert angenommen.

Nach dem Vorstehenden erscheint es berechtigt, wie es bereits in der Tabelle 4, S. 20/21 geschah, eine Anzahl Stoffe zu Gruppen zusammenzufassen, denen man grössenordnungsmässig etwa den gleichen Wert für die Reichweite $\bar{l}$ wird zuschreiben dürfen.

Die noch übrigbleibende Veränderlichkeit des Wärmeleitvermögens kann daher nur von dem Faktor $\bar{w}_s$ der Gleichung (4) herrühren. Da die Grösse des letzteren in zahlreichen Fällen nicht angebbar ist, versuchten wir, ihn durch eine andere physikalische Konstante zu ersetzen, für die genügend Daten vorliegen. Bekanntlich ist w_s im einfachsten Falle (bei isotropen Körpern) zufolge der Formel:

$$w_s = \chi^{-\frac{1}{2}} \varrho^{-\frac{1}{2}} \tag{5}$$

durch die Kompressibilität und die Dichte gegeben. Sieht man von letzterem Faktor ab, der sich bei den von uns untersuchten Stoffen von Fall zu Fall nicht allzu sehr ändert, so kommt es in erster Linie auf die Kompressibilität an, die ihrerseits wieder als ein Mass für die Koppelung der Atome, d. h. für die Festigkeit ihrer Bindung angesehen werden kann. Man gelangt auf diese Weise schliesslich zu einem Parallelismus zwischen Härte und Schallgeschwindigkeit, und daher auch zwischen Härte und Wärmeleitfähigkeit, wenn man, wie es durch die Zusammenfassung der verschiedenen Krystallarten

zu verwandten Gruppen versucht wurde, den Einfluss der mittleren Reichweite $\bar{l}$ nach Möglichkeit ausschaltet. Wie die Tabelle 4, S. 20/21 lehrt, lässt sich das Vorhandensein eines derartigen Parallelismus wohl schwerlich bestreiten; auf der anderen Seite muss betont werden, dass es sich hier selbstverständlich nur um eine Regel handelt, die allein schon deshalb nur roh erfüllt sein kann, weil nicht allein die Messung, sondern sogar die exakte Definition des Begriffs Härte auf grosse Schwierigkeiten stösst.

Insgesamt lassen sich somit die von mir erzielten Ergebnisse zweifellos als eine Bestätigung der DEBYEschen Grundgleichung (4) deuten.

DEBYE geht nun noch einen Schritt weiter, indem er — wie er selbst hervorhebt — in durchaus provisorischer Weise eine Formel für die mittlere Reichweite abzuleiten versucht:

$$\bar{l} = \frac{3\,w_s^4}{4\,\pi^3\,(3\,\beta^2+1)\,\chi\,\nu_D^4\,k\,T} = \frac{3\,[\lambda_D]^4}{4\,\pi^3\,(3\,\beta^2+1)\,\chi\,k\,T}. \qquad (6)$$

In derselben bedeuten (ausser den bereits eingeführten Grössen) ν_D die Frequenz der kürzesten Welle (die auch in der Theorie der spezifischen Wärme austretende DEBYEsche Grenzfrequenz), $[\lambda_D]$ die entsprechende Wellenlänge, β eine für die Abweichungen vom HOOKEschen Gesetz charakteristische Konstante, die, wie DEBYE zeigt, in engem Zusammenhang mit der GRÜNEISENschen Konstante:

$$\gamma\left(\equiv \frac{v\,\alpha}{\chi\,c_v}\right) = -\frac{3\,\beta+1}{6}$$

steht. Unter Verwendung von Gleichung (4) und (5) erhält man schliesslich für das Wärmeleitvermögen bei $T = 273°$:

$$\lambda = \frac{1{\cdot}66\cdot 10^{11}\,\varrho^{1/2}\,[\lambda_D]^4\,c_v}{(3\,\beta^2+1)\,\chi^{3/2}}. \qquad (7)$$

Ich versuchte nun, diese Gleichung für eine Anzahl regulärer Stoffe auszuwerten, die mit Ausnahme des CaF_2 sämtlich dem Steinsalztyp angehören, indem ich für $[\lambda_D]$ einfach die sogenannte Gitterkonstante einsetzte.

Wenn ich indessen für den Ausdruck $3\,\beta^2+1$ diejenigen Werte benutzte, die sich aus dem Durchschnittswert $\gamma = 1{\cdot}6$ für die Mehrzahl der Stoffe und $\gamma = 2{\cdot}2$ für $AgCl$ und $AgBr$ ergaben[1]), so gelangte ich im Durchschnitt zu etwa zehnmal zu kleinen Werten

[1]) Vgl. GRÜNEISEN, GEIGER-SCHEELS Handbuch der Physik. Bd. 10, S. 31.

für die Wärmeleitfähigkeit. Um festzustellen, ob Gleichung (7) wenigstens zutreffende Relativwerte liefert, benutzte ich an Stelle der experimentellen zwölfmal kleinere Werte für $3\beta^2+1$. Wie indessen nachfolgende Zusammenstellung lehrt, gelangt man trotzdem nur zu einer recht mangelhaften Wiedergabe der tatsächlich beobachteten Wärmeleitfähigkeiten. Insbesondere treten keine Maxima der Wärmeleitfähigkeit bei den Salzen mit etwa gleich schweren Atomen auf; für Flussspat und die Silberhalogenide ergaben sich erheblich zu grosse Werte. Offenbar beruht dieser Mangel darauf, dass in der Theorie Debyes bisher nicht das gleichzeitige Vorhandensein zweier Wellenzüge berücksichtigt wurde, die sich im grossen ganzen anscheinend gegenseitig um so stärker stören, je verschiedener ihre Frequenz, bzw. je grösser der Unterschied der Atommassen ist.

Ich glaube daher schliessen zu müssen, dass die detaillierten Gleichungen (6) und (7) der Debyeschen Theorie im Gegensatz zu der Grundgleichung (4) sogar in den einfachsten Fällen den Tatsachen nicht ausreichend gerecht werden, und durch andere zu ersetzen sind.

Tabelle 5. Vergleich einiger beobachteter und nach der Debyeschen Theorie berechneter Wärmeleitfähigkeiten.

	$3\beta^2+1$	$\varrho^{1/2}$	$\chi^{3/2}\cdot 10^{18}$	$[\lambda]\cdot 10^8$ Gitter	c_ϱ	λ_{273} ber.	λ_{273} beob.
NaF	2 (empirisch) anstatt 24	1·67	etwa 3·7	4·6	0·26	etwa 0·0430	0·025
NaCl		1·47	8·6	5·6	0·20	0·0280	0·024
NaBr		1·80	11·5	6·0	0·117	0·0196	0·006
KF		1·58	etwa 7·2	5·3	0·19	etwa 0·0275	0·017
KCl		1·41	13·2	6·3	0·16	0·0225	0·0245
KBr		1·66	17·3	6·6	0·1	0·0129	0·0087
KJ		1·76	25·1	7·05	0·072	0·0102	0·0073
RbCl		1·66	etwa 18·5	6·6	0·097	etwa 0·0138	0·0047
RbBr		1·83	22·0	6·93	0·072	0·0114	0·0091
RbJ		1·88	29·7	7·32	0·057	0·0087	0·0077
CaF_2		1·77	1·37	5·46	0·23	0·19	0·0246
AgCl	4 (relativ) anstatt 48	2·35	3·7	5·56	0·084	0·021	0·0026
AgBr		2·50	4·4	5·80	0·064	0·016	0·0025

Zusammenfassung.

1. Bei den Temperaturen 0° und —190° wird die Wärmeleitfähigkeit einer Anzahl von Krystallen und von krystallinischen Aggregaten (grossenteils in Gestalt von Presskörpern) gemessen.

2. Der von EUCKEN und NEUMANN gefundene „Korngrössen-effekt“ des Wärmeleitvermögens wird auch beim Kalkspat festgestellt, nicht aber bei krystallinischen Aggregaten regulär krystallisierender Körper, soweit dieselben aus einer einzigen Komponente hergestellt sind.

3. Mischkrystallbildung bedingt eine sehr erhebliche Herabsetzung des Absolutwertes des Wärmeleitvermögens und seines (negativen) Temperaturkoeffizienten. Der Einfluss einer Verunreinigung auf das Wärmeleitvermögen eines Krystalls lässt sich durch das für die elektrische Leitfähigkeit verunreinigter Metalle gültige MATTHIESSENsche Gesetz ausdrücken.

4. Das Wärmeleitvermögen zeigt in der Reihe der Alkalihalogenide an denjenigen Stellen Maxima, wo die Massen der beiden Atome etwa gleich gross sind.

5. Zwischen Wärmeleitvermögen und Härte besteht ein deutlicher Parallelismus, falls man die Krystalle ihrer Konstitution nach in eine beschränkte Anzahl von Gruppen einteilt.

6. Die erhaltenen Ergebnisse werden vom Standpunkte der DEBYEschen Theorie der Wärmeleitfähigkeit fester Körper diskutiert; dieselben sprechen durchaus für die Richtigkeit ihrer allgemeinen Grundlagen, lassen sich aber nicht ohne weiteres mit den speziellen von DEBYE abgeleiteten Formeln in Einklang bringen.

Dem Institut für theoretische Physik der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, durch welches die Ausführung der vorliegenden Untersuchung ermöglicht wurde.

Breslau, Physikal.-Chem. Institut der Technischen Hochschule.
März 1928.

Lebenslauf.

Ich, Gotthard Kuhn, bin am 16. Oktober 1898 zu Landeshut i. Schles. geboren. Ich besuchte das Realgymnasium in Landeshut, das ich im November 1916 mit dem Zeugnis für Prima verließ, um ins Heer einzutreten. Nach meiner Rückkehr aus dem Felde im Januar 1919 bereitete ich mich auf das Abitur vor, das ich Weihnachten 1919 an der Oberrealschule in Freiburg i. Schles. ablegte. Von Januar 1920 an studierte ich an der Technischen Hochschule zu Breslau Chemie, und bestand im November 1925 mein Diplomexamen. Seit Mai 1925 habe ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau an der Durchführung der vorliegenden Untersuchung gearbeitet.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.